

Federal Republic of Germany
German Patent Office

Int. Cl. C 10 M 107/34

Laid-open patent application
DE 44 04 804 A1

Ref: P 44 04 804.1
Application date: 16. 2. 94
Laid-open date: 17. 8. 95

Applicant:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

Inventor:
Hettwer, Werner, Dipl.-Ing.,
84524 Neuötting, DE

Use of polyoxalkylene glycols in NH_3 refrigeration plants

Polyoxalkylene glycols of the formula $\text{RO}-(\text{EO})_x-(\text{PO})_y-\text{H}$, in which R is a C_1 to C_8 alkyl, EO is ethylene oxide, PO is propylene oxide, x is a number from 5 to 50 and y is a number from 5 to 50¹ on the condition that $x = y$ and EO and PO are statistically distributed. These selected glycol compounds display both the required good solubility behaviour with ammonia and the other important properties, namely good viscosity behaviour and stability to abrasion, high temperatures and ageing. The behaviour in the NH_3 refrigeration plants of the polyoxalkylene glycols described is further improved through the incorporation of selected stability additives and abrasion protection additives.

The following data has been taken from the documents submitted by the applicant

¹ Translator's Note: This should presumably say "are used", but this has been omitted in the German

DESCRIPTION

As it is known, NH_3 refrigeration plants essentially consist of a compressor, an evaporator and a condenser, whereby the compressor sucks vaporous coolant from the evaporator, compresses it and passes it to the condenser, from where it changes back into the vapour state through expansion. These plants are acquiring more significance again due to the ordinance prohibiting use of CFCs and consequently, there is an increased search for lubricants that are cost-effective also for medium-sized and small NH_3 refrigeration plants. The lubricants that are currently used above all in large NH_3 refrigeration plants, ie mineral oils, alkyl benzenes and polyolefins, have among other things the disadvantages that they are practically insoluble in ammonia and at low temperatures hardly flow at all, resulting in many difficulties that can only be compensated by expensive construction measures. In the following just one of these difficulties will be mentioned. Although the lubricant is only required in the compressor (lubrication of the bearings and sliding surfaces) the entry of lubricating oil into the coolant cycle cannot be avoided. In the event of insolubility with the coolant, lubricant oil will be deposited (formation of oil film) on the sides and severely impair the heat exchange.

Consequently a lubricant for NH_3 refrigeration plants should above all have the following properties: it ought to form a homogeneous phase with ammonia over a wide temperature range and possess a certain viscosity at both high and low temperatures. In addition it should display high abrasion resistance and high stability even where there are large fluctuations in temperature. In the event of miscibility gaps in the lubricant/ammonia system, these should be in a range favourable for refrigeration technology.

In DE-A 23 45 545 (1), EP-A 490 810 (2) and in the report on "Studies of lubricants to investigate solubility and plant behaviour with ammonia" by the Institute for Refrigeration technology and Applied Heat technology at the University of Hannover from the year 1993 (3), polyglycols are described as lubricants for refrigeration plants operated with ammonia. The polyglycols recommended in (1) ought to have a medium molecular weight, a kinematic viscosity of 93 cSt at 311 K and 15 cSt at 372, a density of 1.003 g/ml at 288 K, a flash point of 533 K and a melting pt of 237K. In (2) and (3) polyoxalkylene glycols from ethylene oxide and propylene oxide are recommended, whereby the ratio of ethylene oxide to propylene oxide should be 4:1 according to (2) and 1:1 according to (3).

Polyoxalkylene glycols have now been found that represent particularly advantageous lubricants also for medium-sized and small NH_3 - refrigeration plants. These selected glycol compounds display both the required good solubility behaviour with ammonia and the other important properties, namely good viscosity behaviour and stability to abrasion, high temperatures and ageing. The polyoxalkylene glycols to be used according to the invention correspond to the following formula

RO - (EO)_x - (PO)_y - H

in which R means C₁ to C₈-alkyl, preferably C₁ to C₄ alkyl, EO means ethylene oxide, PO means propylene oxide, x means a number from 5 to 50, preferably 15 to 35, and y means a number from 5 to 50 preferably 15 to 35, on the condition that x = y and EO and PO are statistically distributed.

The (saturated) alkyl radical R in the alkanol ROH may be straight or branched, whereby straight is preferable. Examples of preferred alcohols are methanol, ethanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol and n-pentanol. The polyglycol compounds to be used according to the invention therefore display a combination of selected features. For example they contain a certain alkyl radical, as described above. The ethylene oxide units (-CH₂CH₂O-) and the propylene oxide units [-CH₂CH(CH₃)O- or -CH(CH₃)CH₂O-] are not in the form of a block, but are arranged statistically. The molar ratio of ethylene oxide to propylene oxide in the polyoxalkylene glycol molecule is 1:1, the oxalkylated alcohol thus contains the ethylene oxide units and propylene oxide units in the same molar quantity in each case (x=y), and this molar quantity lies in the range 5 to 50, preferably 15 to 35.

The polyalkylene glycol compounds recommended according to the invention are known and available in trade. They are preferably produced in such a manner that the alcohol ROH is placed in an autoclave together with an alkoxylation catalyst and the mixture heated to 90 to 180°C, preferably to 100 to 150°C. Ethylene and propylene oxide are fed in simultaneously (in portions or continuously) into the heated mixture, upon which it is stirred further at the named temperature for about another hour to complete the conversion. The alkoxylation catalyst is preferably an alkali metal hydroxide such as sodium hydroxide and/or potassium hydroxide.

It has been found that the behaviour of the described polyoxalkylene glycols in NH₃ refrigeration plants can be improved further if at least one stability additive and at least one abrasion protection additive is incorporated. To increase stability the compounds preferably used are those from the group of aliphatic and aromatic amines, phenols, quinolines, pyrazolines and triazoles, whereby aliphatic and aromatic amines, phenols and triazoles are preferred. To increase the abrasion protection, compounds preferably used are those from the group of phosphites and phosphates, alkane sulphonates, organic sulphur compounds, alkali metal salts of benzoic acid and salicylic acid, alkali metal salts of fatty acids and esters of fatty acids, whereby phosphates and esters of fatty acids are preferred. Examples of suitable stability additives are C₄ to C₁₂ alkyl amines such as di- or tributyl amine, octylamine, mono-, di-, or triethanolamine, dimethylmonoethanolamine, p,p'-dioctyl-diphenylamine, styrenated diphenylamine, alkylated diphenylamine, tributyl phenol, nonylphenol, oxethylated nonylphenol with 4 to 8 ethylene oxide units, 2,6-di-tert-butyl-4-methyl-phenol, 2,2'-methylene-bis-(4-methyl-6-tert-butyl-phenol), 4,4'-Thio-bis-(2-tert-butyl-5-methyl-phenol), quinoline, polymeric 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline, pyrazoline and triazols such as benzotriazole and tolyltriazole. Examples of suitable agents for abrasion protection are triphenyl phosphite, mono-, di- and tri-C₃ to C₁₅-alkylphosphates, C₈ to C₁₅ alkane sulphonates, C₆ to C₁₈ fatty acids, C₁ to C₄ alkyl esters and C₆ to C₁₈

fatty acid alkali metal salts, also alkalimetal salts of benzoic acid and salicylic acid.

The stability additives are used in a quantity of generally 0.05 to 1.5% w/w, preferably 0.1 to 1% w/w and the abrasion protection additives in a quantity of 0.05 to 1% w/w, preferably 0.1 to 0.8 % w/w relative to the mixture of polyoxalkylene glycol and additive. Since these compounds have good solubility in the polyoxalkylene glycols, they can be incorporated simply by stirring in, for example at room temperature.

The lubricant suggested according to the invention fulfils the requirements named at the start to a high degree. For example, in the compressor, where there are high temperatures, it still has a viscosity which ensures good lubrication. In the condenser, where there are low temperatures, it still has such free-flowing properties that it can be taken along by the coolant stream. This good behaviour in terms of viscosity and free-flowing properties results from the correct solubility of the described chosen polyoxalkylene glycols with NH_3 . These polyglycols are also abrasion-resistant and stable for a long time including at high temperatures. The use of the lubricating oil suggested according to the invention is also economical in medium-sized and small NH_3 refrigeration plants since, for example, the recirculation of the oil taken out of the compressor is guaranteed thanks to its good solubility with NH_3 without further work being carried out in terms of construction.

The invention will now be described in more detail using examples.

Example 1

A polyalkylene glycol, formula below, was tested:



in which x and y are each the average value 16 and EO and PO are ethylene oxide and propylene oxide respectively.

Example 2

The following mixture was tested:

0.04% w/w tolyltriazole

0.10% w/w of a mixture of mono- and di-iso-tridecyl phosphates

0.20% w/w p,p'-diocetyl-diphenylamine

Remainder to 100% w/w polyoxalkylene glycol from Example 1.

Example 3

A polyalkyleneglycol with the following formula was tested:



in which x and y each mean 35 on average.

Example 4

The following mixture was tested:

0.04% w/w tolyltriazole

0.60% w/w tributylphenol

0.10% w/w of a mixture of mono- and di-iso-propyl phosphates

Remainder to 100% w/w polyoxalkylene glycol from Example 3.

The lubricants in examples 1 to 4 were tested in terms of miscibility with ammonia at -40°C, -20°C, 0°C and 20°C, in terms of viscosity of a mixture of the lubricant and 10% w/w ammonia at 0°C and 80°C (% s w/w relating to the mixture) and in terms of ageing at 120°C or 180°C.

The miscibility test was carried out according to DIN 5131 (DIN = Deutsche Industrie-Norm = German Industrial Standard), the viscosity was measured using a Höppler type falling ball viscosity meter and ageing was determined using the following method : The lubricant to be tested was placed into a gas-entry vessel together with two steel sheets according to DIN 51 373, and heated to 120°C. An air current of about 1 l air per hour that had first gone through a 25% w/w aqueous ammonia solution at room temperature was led through the lubricant that had been heated to 120°C. After the named 500 hours of test time the steel sheets were tested for the formation of film and evaluated using the grades "no film", "some film", "large amount of film".

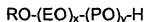
The test results are summarised in the following table:

TABLE

Examples				
	1	2	3	4
Solubility at				
-40°C	Miscibility gap	Miscibility gap	Miscibility gap	Miscibility gap
-20°C	Miscible	Miscible	Miscibility gap	Miscibility gap
0°C	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible
20°C	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible
Viscosity at (mm ² /s)				
0°C	50	50	220	220
80°C	5	5	15	15
Ageing	At 120°C No film	At 180°C No film	At 120°C No film	At 180°C No film

Patent Claims

- 1 Use of polyoxalkylene glycols of the following formula



in which R means C_1 to C_8 -alkyl, EO means ethylene oxide, PO means propylene oxide, x means a number from 5 to 50 and y a number from 5 to 50 on the condition that $x = y$ is true and EO and PO are statistically distributed,

as lubricants in NH_3 refrigeration plants.

- 2 Use according to Claim 1, characterised in that R is a C_1 to C_4 alkyl, x is a number from 15 to 35 and y is a number from 15 to 35.
- 3 Use according to Claim 1 or 2, characterised in that the polyoxalkylene glycol contains at least one stability additive and at least one abrasion protection additive.
- 4 Use according to Claim 3, characterised in that the stability additive is one from the group of aliphatic or aromatic amines, phenols, quinolines, pyrazolines and triazoles and the abrasion protection additive is one from the group of phosphites, phosphates, alkane sulphonates, organic sulphur compounds, alkali metal salts of benzoic acid or salicylic acid, fatty acid alkali metal salts and esters of fatty acids.
- 5 Use according to Claim 3, characterised in that the stability additive is one from the group of aliphatic or aromatic amines, phenols and triazoles and the abrasion protection additive is one from the group of phosphates and fatty acid esters.
- 6 Use according to one or more of Claims 3 to 5, characterised in that the stability additive is added in quantity of 0.05 to 1.5% w/w, preferably 0.1 to 1% w/w and the abrasion protection additive is added in a quantity of 0.05 to 1% w/w, preferably 0.1 to 0.8% w/w, percentages w/w relating to the mixture of polyoxalkylene glycol and additive.



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 44 04 804 A 1

21 Aktenzeichen: P 44 04 804.1
22 Anmeldetag: 16. 2. 94
23 Offenlegungstag: 17. 8. 95

61 Int. Cl.⁶:
C 10M 107/34
// (C10M 107/34,
133:12, 129:10, 133:40,
133:44, 137:02, 135:00,
129:50, 129:40,
129:70)C10N 40:30

DE 44 04 804 A 1

71 Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

72 Erfinder:
Hettwer, Werner, Dipl.-Ing., 84524 Neuötting, DE

54 Verwendung von Polyoxalkylenglykolen in NH_3 -Kälteanlagen

57 Es werden Polyoxalkylenglykole der Formel $\text{RO}-(\text{EO})_x-(\text{PO})_y-\text{H}$, worin R C_1 bis C_{18} -Alkyl ist, EO Ethylenoxid, PO Propylenoxid, x eine Zahl von 5 bis 50 und y eine Zahl von 5 bis 50, mit der Maßgabe, daß x = y ist und EO und PO statistisch verteilt vorliegen. Diese ausgewählten Glykolverbindungen zeigen sowohl das geforderte gute Löslichkeitsverhalten mit Ammoniak als auch die anderen wichtigen Eigenschaften, nämlich ein gutes Viskositätsverhalten und Stabilität gegen Verschleiß, hohe Temperaturen und Alterung. Das Verhalten der beschriebenen Polyoxalkylenglykole in NH_3 -Kälteanlagen wird noch weiter verbessert durch die Einverleibung von ausgewählten Stabilitäts-Additiven und Verschleißschutz-Additiven.

DE 44 04 804 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 06. 95 508 033/318

5/27

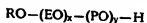
Beschreibung

NH₃-Kälteanlagen bestehen bekanntlich im wesentlichen aus einem Verdichter, in dem Verdampfer und einem Kondensator, wobei der Verdichter dampfförmiges Kühlmittel aus dem Verdampfer aussaugt, komprimiert und an den Kondensator weitergibt, von dem es durch Expansion wieder in den dampfförmigen Zustand übergeht. Diese Anlagen erhalten wegen der FCKW-Verbotsverordnung wieder größere Bedeutung, und deswegen wird verstärkt nach Schmiermitteln gesucht, die auch für mittlere und kleine NH₃-Kälteanlagen wirtschaftlich sind. Die tiefen Temperaturen können noch fließbar sind, woraus mehrere Schwierigkeiten resultieren, die sich nur durch teure konstruktive Maßnahmen kompensieren lassen. Im folgenden sei nur eine dieser Schwierigkeiten näher erwähnt: Das Schmiermittel wird zwar nur im Verdichter benötigt (Schmierung von Lager und gleitenden Flächen), es läßt sich aber nicht vermeiden, daß Schmieröl auch in den Kältemittelkreislauf gelangt. Im Falle von Unlöslichkeit mit dem Kältemittel wird sich Schmieröl auch in den Wandungen ablagern (Ölfilmbildung) und den Wärmeaustausch stark beeinträchtigen.

Ein Schmiermittel für NH₃-Kälteanlagen sollte also vor allem die folgenden Eigenschaften haben: Es sollte innerhalb eines weiten Temperaturbereiches mit Ammoniak eine homogene Phase bilden und sowohl bei hohen als auch bei tiefen Temperaturen eine bestimmte Viskosität besitzen. Es sollte ferner eine hohe Verschleißfestigkeit aufweisen und eine hohe Stabilität auch im Falle von großen Temperaturschwankungen. Im Falle von Mischungslickern des Systems Schmierstoff/Ammoniak sollten diese in einem für die Kältetechnik günstigen Bereich liegen.

In DE-A 23 45 545 (1), EP-A 490 810 (2) und im Bericht über "Untersuchungen von Schmierstoffen auf Löslichkeit und Anlagenverhalten mit Ammoniak" vom Institut für Kältetechnik und Angewandte Wärmetechnik Universität Hannover, aus dem Jahre 1993 (3), werden Polyglykole als Schmiermittel für mit Ammoniak betriebene Kälteanlagen beschrieben. Die in (1) empfohlenen Polyglykole sollen ein mittleres Molekulargewicht, eine kinematische Viskosität von 93 cSt bei 311 K und 15 cSt bei 372 K, eine Dichte von 1,003 g/ml bei 288 K, einen Flammpunkt von 533 K und einen Fließpunkt von 237 K aufweisen. In (2) und (3) werden Polyoxalkylenpolyglykole 4 : 1 und gemäß (3) 1 : 1 betragen soll.

Es wurden nun Polyoxalkylenpolyglykole gefunden, die besonders vorteilhafte Schmiermittel auch für mittlere und kleine NH₃-Kälteanlagen darstellen. Diese ausgewählten Glykolverbindungen zeigen sowohl das geforderte gute Löslichkeitsverhalten mit Ammoniak als auch die anderen wichtigen Eigenschaften, nämlich ein gutes Viskositätsverhalten und Stabilität gegen Verschleiß, hohe Temperaturen und Alterung. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyoxalkylenpolyglykole entsprechen der nachstehenden Formel



worin bedeuten: R C₁ bis C₆-Alkyl, vorzugsweise C₁ bis C₄-Alkyl, EO Ethylenoxid, PO Propylenoxid, x eine Zahl von 5 bis 50, vorzugsweise 15 bis 35, und y eine Zahl von 5 bis 50, vorzugsweise 15 bis 35, mit der Maßgabe, daß x + y = 1 und EO und PO statistisch verteilt vorliegen.

Der (gesättigte) Alkylrest R im Alkanol ROH kann gerade oder verzweigt sein, wobei gerade bevorzugt ist. Beispiele für bevorzugte Alkohole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol und n-Pentanol. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyglykolverbindungen weisen also eine Kombination von ausgewählten Merkmalen auf. So enthalten sie einen bestimmten Alkylrest, wie oben beschrieben. Die Ethylenoxid-Einheiten (—CH₂CH₂O—) und die Propylenoxid-Einheiten [—CH₂CH(CH₃)O— oder —CH(CH₃)CH₂O—] sind nicht blockförmig, sondern statistisch angeordnet. Das Molverhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid im Polyoxalkylenpolyglykole ist 1 : 1, der oxalkylierte Alkohol enthält demnach die Ethylenoxid-Einheiten und Propylenoxid-Einheiten in einer jeweils gleichen Molmenge (x = y), und diese Molmenge liegt im Bereich von 5 bis 50, vorzugsweise 15 bis 35.

Die erfindungsgemäß empfohlenen Polyoxalkylenpolyglykolverbindungen sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie werden bevorzugt in der Weise hergestellt, daß man den Alkohol ROH in einem Autoklaven zusammen mit Alkoxylierungskatalysator vorlegt und die Mischung auf 90 bis 180°C erhitzt, vorzugsweise auf 100 bis 150°C. In die erhitzte Mischung wird Ethylenoxid und Propylenoxid gleichzeitig (portionsweise oder kontinuierlich) eingegast, worauf zur Vervollständigung der Umsetzung bei der genannten Temperatur noch etwa 1 Stunde weitergerührt wird. Der Alkoxylierungskatalysator ist vorzugsweise ein Alkalimetallhydroxid wie Natriumhydrid und/oder Kaliumhydroxid.

Es wurde gefunden, daß das Verhalten der beschriebenen Polyoxalkylenpolyglykole in NH₃-Kälteanlagen noch weiter verbessert werden kann, wenn man mindestens ein Stabilitäts-Additiv und mindestens ein Verschleißschutz-Additiv einverleibt. Als Verbindungen zur Erhöhung der Stabilität werden vorzugsweise solche aus der Gruppe der aliphatischen und aromatischen Amine, Phenole, Choline, Pyrazoline und Triazole eingesetzt, wobei aliphatische und aromatische Amine, Phenole und Triazole bevorzugt sind. Als Verbindungen zur Erhöhung des Verschleißschutzes werden vorzugsweise solche aus der Gruppe der Phosphorsäureester und Phosphorsäureester, Alkansulfonate, organischen Schwefelverbindungen, Alkalimetallsalze von Benzoesäure und Salicylsäure, Fettsäurealkalimetallsalze und Fettsäureester eingesetzt, wobei Phosphorsäureester und Fettsäureester bevorzugt sind. Beispiele für geeignete Stabilitäts-Additive sind C₁ bis C₁₂-Alkylamine wie Di- oder Tributylamin, Octylamin, Mono-, Di- oder Triethanolamin, Dimethylmethanolamin, p,p'-Diocetylphenylamin, styrolisiertes Diphenylamin, alkyliertes Diphenylamin, Tributylphenol, Nonylphenol, oxethyliertes Nonylphenol mit 4 bis 8 Ethylenoxid-Einheiten, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-

6-tert.-butyl-phenol), 4,4'-Thio-bis-(2-tert.-butyl-5-methyl-phenol), Chinolin, polymeres 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin, Pyrazolin und Triazole wie Benzotriazol und Tolyltriazol. Beispiele für geeignete Verschleißschutzmittel sind Triphenylphosphit, Mono-, Di- und Tri-C₃ bis C₁₅-alkylphosphorsäureester, C₆ bis C₁₅-Alkylsulfonate, C₆ bis C₁₈-Fettsäure-C₁ bis C₂-alkylester und C₆ bis C₁₈-Fettsäurealkalimetallsalze, ferner Alkalimetallsalze von Benzoesäure und Salicylsäure.

Die Stabilitäts-Additive werden in einer Menge von im allgemeinen 0,05 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, eingesetzt und die Verschleißschutz-Additive in einer Menge von 0,05 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-%, Gewichtsprozent bezogen auf die Mischung aus Polyoxyalkylen glykol und Additiv. Da diese Verbindungen in den Polyoxyalkylen glykolen gut löslich sind, können sie einfach durch Einrühren, zum Beispiel bei Raumtemperatur, inkorporiert werden.

Das erfindungsgemäß vorgeschlagene Schmiermittel erfüllt die eingangs genannten Forderungen in hohem Ausmaß. So hat es im Verdichter, wo hohe Temperaturen auftreten, noch jene Viskosität, um eine gute Schmierleistung zu gewährleisten. Im Verdampfer, wo niedrige Temperaturen vorliegen, hat es noch eine solche Fließfähigkeit, daß es von der Kältemittelströmung mitgenommen werden kann. Dieses gute Verhalten bezüglich Viskosität und Fließfähigkeit resultiert aus der richtigen Löslichkeit der beschriebenen ausgewählten Polyoxyalkylen glykole mit NH₃. Diese Polyoxyalkylen glykole sind ferner verschleißfest und lang andauernd stabil auch gegenüber hohen Temperaturen. Der Einsatz des erfindungsgemäß vorgeschlagenen Schmieröls ist auch in mittleren und kleineren NH₃-Kälteanlagen wirtschaftlich, da zum Beispiel die Rückführung des aus dem Verdichter mitgerissenen Öles aufgrund seiner guten Löslichkeit mit NH₃ ohne weitere bauliche Aufwendungen gewährleistet ist.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen noch näher erläutert.

Beispiel 1

Es wurde ein Polyoxyalkylen glykol der nachstehenden Formel getestet:



worin x und y jeweils den Durchschnittswert 16 bedeuten und EO und PO Ethylenoxid beziehungsweise Propylenoxid sind.

Beispiel 2

Es wurde folgende Mischung getestet:

0,04 Gew.-% Tolyltriazol

0,10 Gew.-% von einem Gemisch aus Mono- und Di-iso-tridecylphosphorsäureester

0,20 Gew.-% p,p'-Dioctyl-diphenylamin

Rest auf 100 Gew.-% Polyoxyalkylen glykol vom Beispiel 1.

Beispiel 3

Es wurde ein Polyoxyalkylen glykol der nachstehenden Formel getestet:



worin x und y jeweils im Durchschnitt 35 bedeuten.

Beispiel 4

Es wurde folgende Mischung getestet:

0,04 Gew.-% Tolyltriazol

0,60 Gew.-% Tributylphenol

0,10 Gew.-% von einem Gemisch aus Mono- und Di-iso-propylphosphorsäureester

Rest auf 100 Gew.-% Polyoxyalkylen glykol vom Beispiel 3.

Die Schmiermittel der Beispiele 1 bis 4 wurden bezüglich Mischbarkeit mit Ammoniak bei -40°C, -20°C, 0°C und 20°C, bezüglich Viskosität einer Mischung aus dem Schmiermittel und 10 Gew.-% Ammoniak bei 0°C und 80°C (Gewichtsprozent bezogen auf die Mischung) und bezüglich Alterung bei 120°C oder 180°C getestet. Der Test auf Mischbarkeit erfolgte nach DIN 5131 (DIN = Deutsche Industrie-Norm). Die Viskosität wurde mit einem Kugelviskosimeter nach Höppler gemessen und die Alterungsbestimmung wurde nach der folgenden Methode durchgeführt: Der zu prüfende Schmierstoff wurde gemeinsam mit zwei Stahlblechen nach DIN 51 373 in ein Gaseinleitungsgefäß gegeben und auf 120°C erhitzt. Ein Luftstrom von etwa 1 l Luft pro Stunde, der zunächst durch eine 25 gew.-%ige wäßrige Ammoniaklösung bei Raumtemperatur ging, wurde 500 Stunden lang durch den auf 120°C erhitzten Schmierstoff geleitet. Nach den genannten 500 Stunden Testzeit wurden die Stahlbleche hinsichtlich Belagbildung geprüft und mit den Noten "kein Belag", "wenig Belag" und "viel Belag" beurteilt.

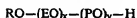
Die Testergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle

	Beispiele			
	1	2	3	4
Löslichkeit bei -40 °C	Mischungslücke	Mischungslücke	Mischungslücke	Mischungslücke
-20 °C	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar
0 °C	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar
20 °C	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar
Viskosität bei 0 °C	50	50	220	220
(mm ² /s) 80 °C	5	5	15	15
Alterung	bei 120 °C kein Belag	bei 180 °C kein Belag	bei 120 °C kein Belag	bei 180 °C kein Belag

Patentansprüche

1. Verwendung von Polyoxalkylenglykolen der nachstehenden Formel



worin bedeuten: R C₁ bis C₆-Alkyl, EO Ethylenoxid, PO Propylenoxid, x eine Zahl von 5 bis 50 und y eine Zahl von 5 bis 50, mit der Maßgabe, daß x + y ist und EO und PO statistisch verteilt vorliegen, als Schmiermittel in NH₃-Kälteanlagen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R ein C₁ bis C₆-Alkyl ist, x eine Zahl von 15 bis 35 und y eine Zahl von 15 bis 35.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyoxalkylenglykol mindestens ein Stabilitäts-Additiv und mindestens ein Verschleißschutz-Additiv enthält.

4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Stabilitäts-Additiv ein solches aus der Gruppe der aliphatischen oder aromatischen Amine, Phenole, Chinoline, Pyrazoline und Triazole ist und das Verschleißschutz-Additiv ein solches aus der Gruppe der Phosphorsäureester, Phosphorsäureester, Alkylsulfonate, organischen Schwefelverbindungen, Alkalimetallsalze von Benzoesäure oder Salicylsäure, Fettsäurealkalimetallsalze und Fettsäureester.

5. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Stabilitäts-Additiv ein solches aus der Gruppe der aliphatischen oder aromatischen Amine, Phenole und Triazole ist und das Verschleißschutz-Additiv ein solches aus der Gruppe der Phosphorsäureester und Fettsäureester.

6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Stabilitäts-Additiv in einer Menge von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, und das Verschleißschutz-Additiv in einer Menge von 0,05 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-%, eingesetzt wird, Gewichtsprozentage bezogen auf die Mischung aus Polyoxalkylenglykol und Additiv.